

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : 2 832 417  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②① N° d'enregistrement national : 02 14317  
⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 10 M 105/38, C 10 M 133/12

①② DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

②② Date de dépôt : 15.11.02.  
③① Priorité : 20.11.01 US 09989480.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 23.05.03 Bulletin 03/21.  
⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*  
⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : BP CORPORATION NORTH AME-  
RICA INC — US.  
  
⑦② Inventeur(s) : GODICI PATRICK E, FYFE KIM E,  
BERLOWITZ PAUL J et KIM JEENOK T.  
  
⑦③ Titulaire(s) :  
  
⑦④ Mandataire(s) : RINUY SANTARELLI.

⑤④ ASSOCIATION SYNERGIQUE D'ANTI-OXYDANTS DU TYPE ARYLAMINE DANS DES HUILES POUR  
TURBINES D'AVIATION.  
⑤⑦ L'invention concerne une composition d'huile pour tur-  
bines.  
Cette huile comprend une proportion dominante d'une  
huile de base du type ester synthétique et une petite propor-  
tion d'une formulation d'additifs comprenant une diphényla-  
mine, une phényl- $\alpha$ -naphtylamine et un oligomère formé par  
réaction de la diphénylamine et de la phényl- $\alpha$ -naphtylami-  
ne en présence d'un peroxyde organique.  
Application: production d'une composition d'huile pour  
turbines présentant un pouvoir antioxydant accru et une  
plus grande stabilité thermique.

FR 2 832 417 - A1



La présente invention concerne de manière générale des huiles pour turbines, à base d'esters, en particulier à base de diesters et d'esters de polyols, qui présentent un pouvoir antioxydant supérieur et des  
5 tendances réduites à la formation de dépôts. Elle concerne plus particulièrement des huiles pour turbines, comprenant des esters de pentaérythritol avec des acides gras comme huiles de base comprenant en outre une association synergique d'antioxydants consistant en arylamines.

10 Des compositions organiques, telles que des huiles minérales et des compositions lubrifiantes, sont sensibles à la détérioration par oxydation et sont en particulier soumises à une telle détérioration à des températures élevées en présence d'air. Cette détérioration  
15 conduit souvent à une accumulation de dépôts insolubles qui peuvent encrasser des pièces de moteurs, réduire les performances et accroître l'entretien. Cela est particulièrement le cas pour les huiles lubrifiantes utilisées dans les avions à réaction où de larges plages de  
20 températures et des conditions extrêmes de fonctionnement peuvent être rencontrées. La lubrification convenable des turbines à gaz d'avions, par exemple, nécessitent une capacité de fonctionnement à des températures d'huile en masse pouvant s'abaisser à  $-55^{\circ}\text{C}$  et pouvant atteindre  
25  $230^{\circ}\text{C}$ - $260^{\circ}\text{C}$ . Des compositions d'huiles lubrifiantes à base d'esters, préparées à partir de pentaérythritol et d'un mélange d'acides gras et contenant des associations d'additifs choisies sont bien connues. Ces lubrifiants sont fonctionnels sur une large plage de températures et  
30 présentent une bonne stabilité thermique et à l'oxydation. Cependant, la nécessité d'une composition de lubrifiants à base d'ester encore plus efficace et à longue durée de vie est un but essentiel pour les fabricants de lubrifiants. La présente invention répond à ce besoin continu.

35 La présente invention a pour objet une composition d'huile pour turbines, présentant un pouvoir

antioxydant accru et une plus grande résistance à la formation de dépôts, ainsi qu'un procédé pour obtenir ce résultat dans des huiles pour turbines.

5 L'huile lubrifiante pour turbines à gaz, de la présente invention, comprend une proportion dominante d'une huile de base à base d'esters de polyols synthétiques, comprenant des diesters et des esters de polyols, de préférence d'une huile de base à base d'esters de polyols, et une petite proportion d'un additif antioxydant/limitant  
10 les dépôts du type arylamine à trois constituants. Plus précisément, les trois constituants sont (1) une diphénylamine substituée (DPA), (2) une phényl- $\alpha$ -naphtylamine (PANA) et (3) un antioxydant oligomère préparé par réaction d'une DPA et d'une PANA. D'autres additifs  
15 classiques tels que des additifs extrême pression, réduisant le poids d'écoulement, conférant une stabilité à l'oxydation, antimousse, conférant une stabilité à l'hydrolyse, conférant des performances d'indice de viscosité améliorées, anti-usure et inhibiteurs de  
20 corrosion, parmi d'autres, peuvent également être utilisés. En outre, la formulation antioxydante du type arylamine à trois constituants de la présente invention peut également être utilisée conjointement avec d'autres additifs antioxydants connus.

25 L'huile de base à base d'esters de polyols synthétiques constitue la proportion dominante de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée à base d'esters synthétiques. En général, le fluide à base d'esters est présent à des concentrations d'environ  
30 90 à 99 % en poids de la composition.

Il faut noter que le terme "comprenant" est utilisé fréquemment tout au long de la description de la présente invention et également dans les revendications annexées. Le terme "comprenant", de la manière utilisée dans  
35 la présente description et les revendications annexées, signifie "spécifiant la présence de caractéristiques

indiquées, de nombres entiers, d'étapes ou de constituants mentionnés, mais sans exclure la présence ou l'addition d'une ou plusieurs autres de leurs étapes, constituants ou groupes. Le terme "comprenant" est différent de  
5 l'expression "consistant en", qui exclut la présence ou l'addition d'une ou plusieurs autres de leurs étapes, constituants ou groupes.

Une huile pour turbines ayant des performances étonnamment supérieures sur les dépôts comprend une  
10 proportion dominante d'une huile de base du type ester synthétique et une petite proportion d'un additif antioxydant du type arylamine à trois constituants. Les esters synthétiques comprennent des diesters et des esters de polyols. Les additifs antioxydants à trois constituants  
15 sont formés (1) d'une diphénylamine substituée (DPA), (2) d'une phényl- $\alpha$ -naphtylamine (PANA) qui peut être substituée ou alkylée, et (3) d'un antioxydant oligomère préparé par réaction de DPA avec des PANA.

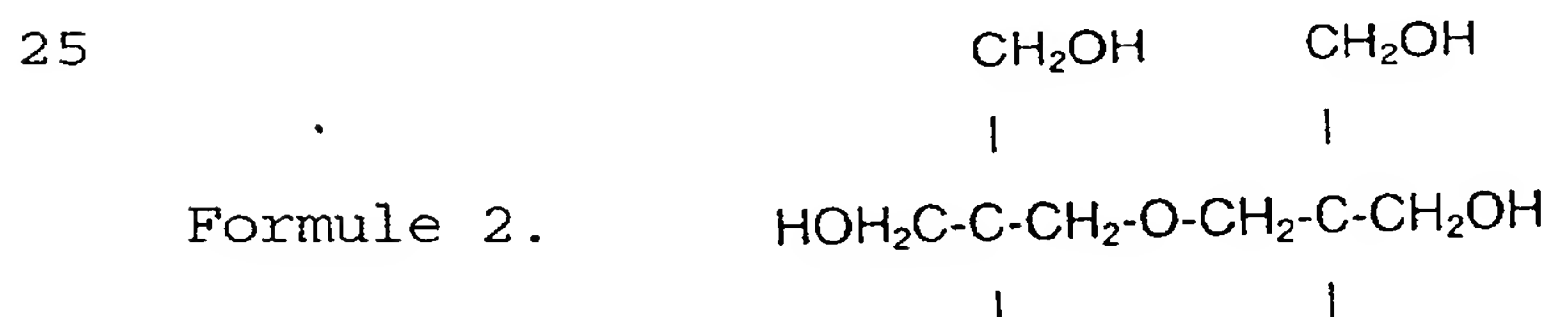
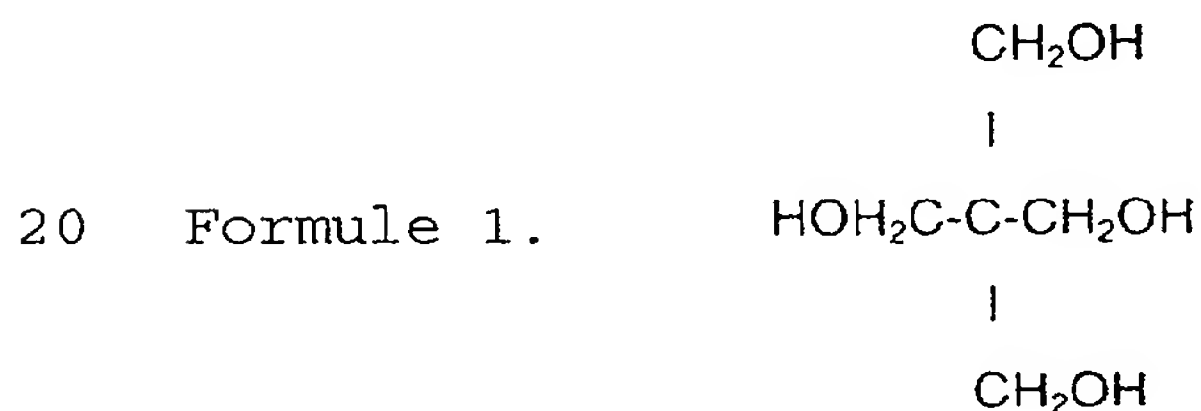
Les diesters qui peuvent être utilisés pour  
20 l'huile anti-dépôt améliorée pour turbines de la présente invention sont formés par estérification d'alcools aliphatiques linéaires ou ramifiés en C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub> avec un des diacides tels que l'acide adipique, l'acide sébacique et l'acide azélaïque. Des exemples de diesters sont le  
25 sébacate de di-2-éthylhexyle et l'adipate de dioctyle.

L'huile de base du type ester de polyol synthétique est formée par estérification d'un polyol aliphatique avec un acide carboxylique. Le polyol aliphatique contient 4 à 15 atomes de carbone et possède 2  
30 à 8 groupes hydroxyle estérifiables. Des exemples de polyols sont le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol, le néopentylglycol, le tripentaérythritol et leurs mélanges.

Le corps réactionnel acide carboxylique utilisé  
35 pour produire l'huile de base du type ester de polyol synthétique est choisi entre un acide monocarboxylique

aliphatique et un mélange d'un acide monocarboxylique aliphatique et d'un acide dicarboxylique aliphatique. L'acide carboxylique contient 4 à 12 atomes de carbone et comprend les acides aliphatiques à chaîne droite et à chaîne ramifiée. Des mélanges d'acides monocarboxyliques peuvent être utilisés.

L'huile de base du type ester de polyol préférée est une huile préparée à partir de pentaérythritol technique et d'un mélange d'acides carboxyliques en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>. Le pentaérythritol technique est un mélange qui comprend environ 85 à 92 % en poids de monopentaérythritol et 8 à 15 % en poids de dipentaérythritol. Un pentaérythritol technique classique du commerce contient environ 88 % en poids de monopentaérythritol répondant à la formule 1 et environ 12 % en poids de dipentaérythritol répondant à la formule 2



Le pentaérythritol technique peut contenir également une certaine quantité de tri- et tétra-pentaérythritol qui sont habituellement formés comme sous-produits au cours de la production du pentaérythritol technique.

La préparation d'esters à partir d'alcools et d'acides carboxyliques peut être effectuée en utilisant des procédés et techniques classiques connus de, et familières pour, l'homme de l'art, et ne fait pas en elle-même partie de la présente invention. En général, du pentaérythritol technique est chauffé avec le mélange d'acides carboxyliques désiré, facultativement en présence d'un catalyseur. En général, un léger excès d'acide est utilisé pour contraindre la réaction à parvenir à son terme. L'eau est éliminée au cours de la réaction et tout excès d'acide est ensuite éliminé du mélange réactionnel par entraînement. Les esters de pentaérythritol technique peuvent être utilisés sans autre purification ou bien peuvent être en outre purifiés en utilisant des techniques classiques telles que la distillation.

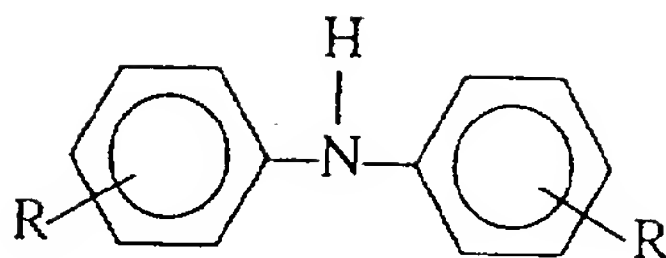
Aux fins de la présente description et des revendications annexées, il est entendu que l'expression "ester de pentaérythritol technique" désigne l'huile de base du type ester de polyol préparée à partir d'un pentaérythritol technique et d'un mélange d'acides carboxyliques en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>.

De la manière indiquée précédemment, une petite proportion de l'additif anti-dépôt et inhibiteur d'oxydation du type arylamine à trois constituants est ajoutée à l'huile de base du type ester de polyol. Cet additif à trois constituants est habituellement utilisé en une quantité choisie de manière à représenter environ 0,5 à 10 % en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée. Chacun des trois constituants essentiels de l'additif à trois constituants est décrit en détail ci-dessous.

Le constituant diphénylamine (DPA) de la formulation d'additifs est représenté par la formule 3.



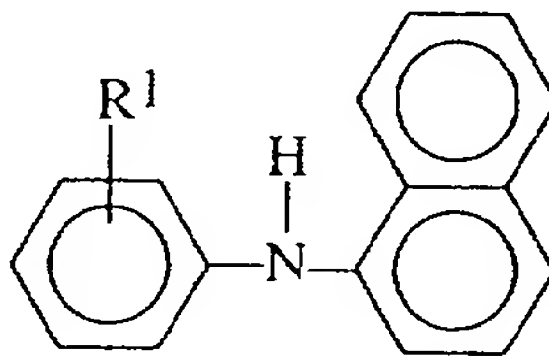
Formule 3



Dans la formule 3, R représente un groupe alkyle ayant environ 4 à environ 12 atomes de carbone. Des alkylamines convenables comprennent la dioctyldiphénylamine, la didécyldiphénylamine, la didodécyldiphénylamine, la dihexyldiphénylamine et des composés similaires. La dioctyldiphénylamine (DODPA) est le composé préféré et la concentration préférée est comprise dans l'intervalle d'environ 0,2 à environ 5,0 % en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée. Ces composés DPA sont disponibles dans le commerce.

Le constituant phényl- $\alpha$ -naphtylamine (PANA) de la formulation d'additifs est représenté par la formule 4 :

Formule 4



Dans la formule 4,  $R^1$  peut représenter H ou un groupe alkyle contenant environ 4 à 12 atomes de carbone ou un groupe alkaryle contenant 7 à 12 atomes de carbone. Le groupe alkyle peut être un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée, la structure alkyle tertiaire étant préférée, ou bien peut consister en un groupe alkylaryle.

Des composés efficaces spécifiques de cette catégorie comprennent la phényl- $\alpha$ -naphtylamine, la N-(para-tertio-octylphényl)alpha-naphtylamine, la N-(4-cumylphényl)alpha-naphtylamine et les para-tertio-

dodécylphényl- et para-tertio-butylphényl-alpha-naphtyl-  
amines correspondantes. Les naphtylamines préférées sont  
celles dans lesquelles R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle  
tertiaire comprenant 6 à 10 atomes de carbone. La  
5 concentration préférée de chaque constituant est comprise  
dans l'intervalle d'environ 0,2 à environ 5,0 % en poids de  
la composition d'huile lubrifiante totalement formulée. Ces  
composés PANA sont disponibles dans le commerce.

Le troisième constituant de la formulation  
10 d'additifs antioxydante du type arylamine à trois  
constituants est un oligomère formé par réaction d'un  
constituant DPA et d'un constituant PANA. Plus précisément,  
l'oligomère est produit en faisant réagir une DPA avec une  
PANA en présence d'un ou plusieurs peroxydes organiques à  
15 une température élevée. Les produits de la réaction sont un  
homo-oligomère de DPA et des oligomères croisés de DPA et  
de PANA. L'oligomère de DPA formé couvre une large gamme de  
degrés d'oligomérisation. Habituellement, dans les  
conditions décrites ci-dessus, une proportion d'environ  
20 75 % en poids de l'oligomère consiste en dimères, trimères,  
tétramères et pentamères. La DPA ayant été définie par la  
formule 3 ci-dessus et la PANA ayant été définie par la  
formule 4 ci-dessus, la réaction peut être simplifiée et  
généralisée de la manière illustrée par la réaction 1 ci-  
25 dessous



Il est émis l'hypothèse que la liaison entre la  
DPA et la PANA peut se produire entre deux atomes d'azote,  
entre un atome d'azote dans une PANA ou DPA et un atome de  
30 carbone dans une autre PANA ou DPA, ou entre des atomes de  
carbone dans deux noyaux aryle différents provenant de  
groupes naphtyle ou phényle. Il est considéré que la  
plupart des liaisons entre les molécules de DPA et de PANA  
sont des liaisons entre un atome d'azote dans une DPA ou  
35 PANA et un atome de carbone dans des substituants naphtyle  
ou aryle d'une autre DPA ou PANA. Pour ceux désirant des



informations plus détaillées, les liaisons possibles sont décrites en détail dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 509 214. Cependant, la réaction 1 ci-dessus n'est pas destinée à impliquer seulement que les oligomères  
5 croisés sont des copolymères séquencés. Il est considéré que les oligomères sont très aléatoires en ce qui concerne l'ordre d'incorporation de DPA et de PANA. Les indices y et z sont destinés seulement à indiquer le nombre de molécules de DPA ou de PANA dans l'oligomère croisé.

10            Afin de parvenir à une forte conversion de la DPA et de la PANA en les oligomères désirés, il est souhaitable que le rapport molaire DPA:PANA soit compris dans l'intervalle d'environ 1:1 à 10:1, habituellement d'environ 1,2:1 à environ 5:1, plus classiquement d'environ 1,5:1 à  
15 environ 4:1, avantageusement d'environ 1,75:1 à environ 2,5:1 ou 3:1 ; et soit de préférence égal à environ 2:1.

La réaction d'oligomérisation peut être conduite en masse ou en solution en chauffant un mélange de DPA, de PANA et de peroxyde organique à des températures comprises  
20 avantageusement dans l'intervalle d'environ 70°C à 200°C pendant un temps d'environ 1 h à 10 h. Les différents constituants peuvent être ajoutés dans n'importe quel ordre, par incréments, ou bien peuvent être introduits de manière dosée dans d'autre constituants. La réaction peut  
25 être conduite sous vide pour éliminer les substances volatiles provenant de la décomposition des peroxydes organiques, si cela est désiré. La DPA et la PANA peuvent être dissoutes dans des solvants organiques convenables tels que des hydrocarbures aliphatiques ou des lubrifiants  
30 consistant en esters synthétiques, qui ont des atomes d'hydrogène extractibles. La réaction peut également être conduite en présence de lubrifiants consistant en esters synthétiques produits par condensation d'alcools monohydroxyliques et/ou d'alcools polyhydroxyliques avec  
35 des acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques, de la manière décrite ci-dessus. D'autres solvants utiles pour la

réaction de la DPA, de la PANA et de peroxydes organiques sont les solvants consistant en alcanes ayant 6 à 16 atomes de carbone dans une structure linéaire, ramifiée ou cyclique. Ces solvants sont aisément éliminés par  
5 volatilisation.

Après la réaction de la DPA, de la PANA et des peroxydes organiques, il est souhaitable d'élever la température du mélange réactionnel pour décomposer totalement les peroxydes organiques. Dans des conditions  
10 optimisées indiquées ci-dessus, la plupart des réactions désirées qui forment des homo-oligomères et des oligomères croisés se sont produites avant l'étape de décomposition du peroxyde résiduel. L'étape de décomposition du peroxyde est mise en œuvre à des températures comprises dans  
15 l'intervalle d'environ 140°C à environ 200°C pendant une période de temps comprise dans l'intervalle d'environ 5 min à environ 2 h et de préférence à des pressions inférieures à la pression atmosphérique.

Une réaction suivant les conditions décrites  
20 ci-dessus a pour résultat la présence de plus de 70 % en moles de la DPA et de la PANA sous des formes oligomères consistant en dimères ou oligomères supérieurs. N'importe quelle proportion résiduelle de la DPA et de la PANA est principalement sous forme monomère et est présente avec la  
25 DPA et la PANA qui font également partie de l'additif à trois constituants.

N'importe quel peroxyde organique qui a une demi-vie d'environ 1 h à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 70°C à environ 200°C peut être  
30 utilisé comme source de radicaux libres. Ce groupe comprend un peroxyde d'acyle, des peresters, des peroxycétales et des peroxydes d'alkyle, qui sont tous disponibles dans le commerce. La quantité de peroxyde utilisée est comprise habituellement dans l'intervalle d'environ 0,5 à  
35 3,0 moles/mole de diarylamine.

Une description détaillée et une caractérisation complète de ces oligomères peuvent être trouvées dans le brevet EPO n° EP 734 432 B.

La concentration préférée de ce constituant  
5 oligomère est comprise dans l'intervalle d'environ 0,2 à environ 5,0% en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée.

#### Préparation de l'oligomère

De la DODPA (783 g, 2 moles), de l'Irganox  
10 LO-6® (331,5 g, 1 mole) et de l'ester de pentaérythritol technique (1114,5 g) ont été introduits dans un ballon de 5 l à trois cols équipé d'un thermomètre, d'une ampoule à robinet et d'une colonne de distillation. L'Irganox LO-6® est une PANA octylée répondant à la formule moléculaire  
15  $C_{24}H_{29}N$  dans laquelle le groupe octyle consiste en 1,1,3,3-tétraméthylbutane hautement ramifié. L'Irganox LO-6® est disponible auprès de CIBA-GEIGY. Le mélange réactionnel a été chauffé à 140°C sous atmosphère d'azote. Du peroxyde de ditertiobutyle (526,3 g, 3,6 moles) a été ajouté par  
20 portions en un temps de 45 min. La réaction a été continuée pendant 3 h, temps pendant lequel l'alcool tertibutylique a été recueilli à travers la colonne de distillation à une température de tête de 80 à 85°C. La couleur est passée du bleuâtre fluorescent au brun. La température réactionnelle  
25 a été ensuite élevée à 170°C en un temps de 1 h et a été maintenue à 170°C pendant 40 min. Une quantité supplémentaire d'alcool tertibutylique a été recueillie. Puis une mise sous vide a été effectuée lentement pour accélérer la distillation jusqu'à ce qu'une pression de  
30 200 kPa ait été atteinte. Le mélange réactionnel a été maintenu dans ces conditions pendant 20 min pour éliminer la totalité de l'alcool résiduel. Le vide a été libéré sous atmosphère d'azote et le mélange a été refroidi. Le produit de réaction a été ensuite recueilli sous forme d'une  
35 formulation à 50 % en poids d'ingrédient actif dans le lubrifiant.

## Exemples 1 à 4

Pour les exemples 1 à 4, la formulation d'huile de base pour turbines utilisée dans tous les cas était un ester de pentaérythritol de qualité technique contenant en outre un additif anti-usure consistant en phosphate de tricrésyle, des inhibiteurs de corrosion consistant en tolutriazole et acide sébacique, et des additifs de charge consistant en acide thiodipropionique et un phosphate d'amine. Le constituant DPA utilisé dans les exemples 1, 2 et 4 consistait en dioctyldiphénylamine (DODPA). Le constituant PANA utilisé dans les exemples 1, 2 et 3 consistait en l'Irganox LO-6® qui est une PANA octylée répondant à la formule moléculaire  $C_{24}H_{29}N$  dans laquelle le groupe octyle est un groupe hautement ramifié (par exemple 1,1,3,3-tétraméthylbutyle). L'Irganox LO-6® est disponible auprès de CIBA-GEIGY. Le constituant oligomère, utilisé dans les exemples 1, 3 et 4, a été préparé de la manière décrite ci-dessus.

Pour l'exemple 1, les trois constituants ont été tous ajoutés à l'huile de base de manière à parvenir à une quantité totale de 3,0 % en poids de l'huile de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée. Pour l'exemple 2, seuls les constituants DPA et PANA ont été ajoutés à l'huile de base de manière à parvenir à une quantité totale de 3,0 % en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée. Pour l'exemple 3, seuls les constituants oligomère et PANA ont été ajoutés à l'huile de base de manière à parvenir à une quantité totale de 3,0 % en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée. Pour l'exemple 4, seuls les constituants oligomère et DPA ont été ajoutés à l'huile de base de manière à parvenir à une quantité totale de 3,0 % en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée. Ainsi, pour les exemples 1 à 4, la quantité totale d'additifs consistant en arylamines est restée

constante à 3,0 % en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée.

Les formulations des exemples 1 à 4 ont été soumises à l'essai à haute température ALCOR. L'essai à haute température ALCOR est un essai classique de dépôt pour des huiles synthétiques pour moteurs et fait partie de la norme General Electric D50TF1. L'essai peut être mis en œuvre à des températures comprises dans l'intervalle de 274 à 316°C. Les essais sur les exemples 1 à 4 ont été effectués à 288°C. Dans l'essai, l'huile passe d'un réservoir à travers un filtre et une pompe jusqu'à une unité de cokéfaction. L'huile pénètre dans la section de cokéfaction à 149°C et est exposée à un tube chauffé par résistance dans lequel l'huile est soumise à un gradient de température de 288°C dans la section inférieure du tube jusqu'à approximativement 371°C. Après une période d'attente de 48 h, l'appareil est démonté, le dépôt dans le tube est pesé et évalué et la viscosité de l'huile usagée (testée) et l'indice d'acide total (IAT) sont mesurés. Les résultats obtenus pour les exemples 1 à 4 sont résumés sur le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Numéro de l'exemple	1(a)	1(b)	2	3	4
Constituant oligomère(% en poids)	1,4	1,4	--	1,4	1,4
Constituant DPA (% en poids)	1,1	1,1	1,7	--	1,6
Constituant PANA (% en poids)	0,5	0,5	1,3	1,6	--
Total des 3 constituants (% en poids)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Poids du dépôt dans l'essai ALCOR (g)	7	6	10	9	5
Evaluation du dépôt dans l'essai ALCOR	1	1	7	5,5	1,8
Delta viscosité dans l'essai ALCOR	15,7	13,4	26,6	22,1	22,1
Delta IAT dans l'essai ALCOR	0	-0,2	0	-0,12	0,35

Les exemples 1(a) et 1(b), qui sont des mélanges de l'ensemble des trois constituants antioxydants, présentent les meilleures performances d'essai totales. Les exemples 2 et 3 n'ont pas présenté les mêmes performances de faible quantité de dépôt ou de limitation de

l'augmentation de viscosité. L'exemple 4 a donné un poids légèrement inférieur de dépôt dans le tube mais une évaluation proportionnellement plus médiocre et n'a pas présenté le même degré de régulation de viscosité de IAT  
5 que la formulation utilisant l'ensemble des trois constituants antioxydants. Il est manifeste d'après ces résultats qu'une association synergique d'un constituant oligomère, d'un constituant DPA et d'un constituant PANA confère une meilleure stabilité thermique et à l'oxydation  
10 que des associations de deux constituants oligomère/DPA, oligomère/PANA ou DPA/PANA.

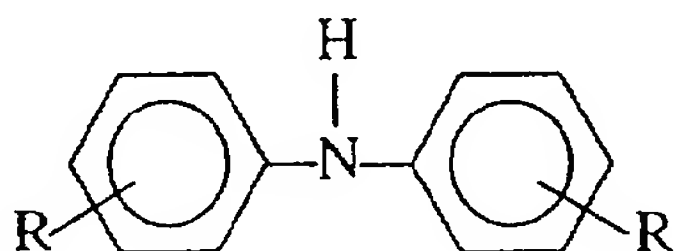
Des variantes et modifications raisonnables peuvent être apportées dans le cadre de la description précédente et des revendications annexées à la présente  
15 invention, dont la nature est l'obtention de performances supérieures avec un additif antioxydant du type arylamine à trois constituants pour une huile pour turbines, par rapport à toutes les permutations possibles d'additifs antioxydants du type arylamine à deux constituants pour  
20 huile pour turbines.



REVENDICATIONS

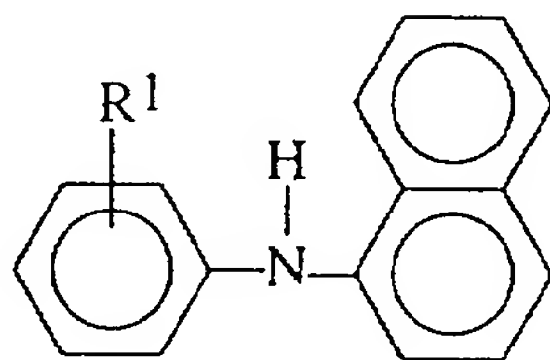
1. Composition d'huile pour turbines présentant une résistance accrue au dépôt et une stabilité améliorée à l'oxydation, caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion dominante d'une huile de base à base d'ester synthétique et une petite proportion d'une formulation d'additifs comprenant un constituant DPA (diphénylamine) représenté par la formule

10



dans laquelle R représente un groupe alkyle ayant environ 4 à environ 12 atomes de carbone ; un constituant PANA (phényl- $\alpha$ -naphtylamine) représenté par la formule

20



dans laquelle  $R^1$  est choisi dans le groupe consistant en H, un groupe alkyle contenant environ 4 à 12 atomes de carbone et un groupe alkaryle contenant 7 à 12 atomes de carbone ; et un oligomère formé par réaction d'un constituant DPA et d'un constituant PANA en présence d'au moins un peroxyde organique à une température élevée.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile de base à base d'ester synthétique est le produit d'estérification d'un polyol aliphatique contenant 4 à 15 atomes de carbone et 2 à 8 groupes hydroxyle estérifiables amené à réagir avec un acide carboxylique contenant 4 à 12 atomes de carbone.

3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile de base à base d'ester

synthétique est le produit d'estérification de pentaérythritol technique et d'un mélange d'acides carboxyliques en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>.

4. Composition d'huile pour turbines suivant la  
5 revendication 1, caractérisée en ce que le poids total des additifs DPA, PANA et oligomère représente environ 0,5 à environ 10 % en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée.

5. Composition d'huile pour turbines suivant la  
10 revendication 1, caractérisée en ce que le constituant DPA représente environ 0,2 à environ 5 % en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée.

6. Composition d'huile pour turbines suivant la  
15 revendication 1, caractérisée en ce que le constituant PANA représente environ 0,2 à environ 5 % en poids de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée.

7. Composition d'huile pour turbines suivant la  
revendication 1, caractérisée en ce que le constituant oligomère représente environ 0,2 à environ 5 % en poids de  
20 la composition d'huile lubrifiante totalement formulée.

8. Composition d'huile pour turbines suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le constituant DPA comprend une dioctyldiphénylamine.

9. Composition d'huile pour turbines suivant la  
25 revendication 1, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle ramifié ayant 8 atomes de carbone.

10. Composition d'huile pour turbines suivant la revendication 9, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> représente un groupe 1,1,3,3-tétraméthylbutyle.

30 11. Composition d'huile pour turbines suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le constituant oligomère est formé par réaction d'une dioctyldiphénylamine et d'une PANA octylée en présence d'au moins un peroxyde organique à une température élevée.

35 12. Composition d'huile pour turbines suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la réaction de

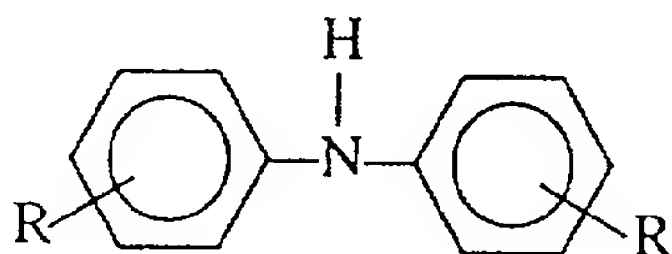
formation d'oligomères comprend l'utilisation d'un rapport molaire DPA:PANA compris dans l'intervalle d'environ 1:1 à environ 10:1.

13. Composition d'huile pour turbines suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la réaction de formation d'oligomères comprend l'utilisation d'un rapport molaire DPA:PANA compris dans l'intervalle d'environ 1,2:1 à environ 5:1.

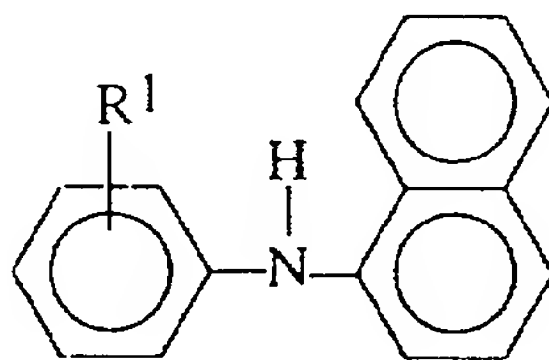
14. Composition d'huile pour turbines suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le peroxyde organique comprend le peroxyde de ditertiobutyle.

15. Composition d'huile pour turbines suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la température réactionnelle élevée est comprise dans l'intervalle d'environ 70°C à 200°C.

16. Procédé pour accroître la résistance au dépôt et améliorer la stabilité à l'oxydation d'une huile de base à base d'ester synthétique, caractérisé par l'addition à ladite huile pour turbines d'un additif comprenant un constituant DPA représenté par la formule



dans laquelle R représente un groupe alkyle ayant environ 4 à environ 12 atomes de carbone ; un constituant PANA représenté par la formule



dans laquelle  $R^1$  est choisi dans le groupe consistant en H, un groupe alkyle contenant environ 4 à 12 atomes de carbone et un groupe alkaryle contenant 7 à 12 atomes de carbone ; et un oligomère formé par réaction d'un constituant DPA et  
5 d'un constituant PANA en présence d'au moins un peroxyde organique à une température élevée.

17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'huile de base à base d'ester synthétique est le produit d'estérification d'un polyol  
10 aliphatique contenant 4 à 15 atomes de carbone et 2 à 8 groupes hydroxyle estérifiables amené à réagir avec un acide carboxylique contenant 4 à 12 atomes de carbone.

18. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'huile de base à base d'ester synthétique est le produit d'estérification de  
15 pentaérythritol technique et d'un mélange d'acides carboxyliques en  $C_4$  à  $C_{12}$ .

19. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que le poids total des additifs DPA, PANA et oligomère représente environ 0,5 à environ 10 % en poids  
20 de la composition d'huile lubrifiante totalement formulée.